

Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005 #3

日 本 国 特 許 庁 PCT/JP 03/15194  
JAPAN PATENT OFFICE

27.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月28日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-344763  
[ST. 10/C]: [JP2002-344763]

出 願 人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

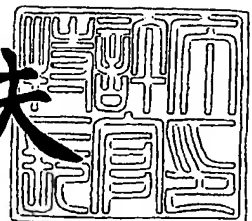
RECEIVED	
22 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3108974

## 【書類名】

特許願

## 【整理番号】

102I0349

## 【あて先】

特許庁長官 殿

## 【国際特許分類】

H01L 35/14

B22F 1/00

C04B 35/00

## 【発明者】

## 【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

## 【氏名】

原田 高志

## 【発明者】

## 【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

## 【氏名】

戸田 直大

## 【発明者】

## 【住所又は居所】

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

## 【氏名】

角谷 均

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

000002130

## 【氏名又は名称】

住友電気工業株式会社

## 【代理人】

## 【識別番号】

100102691

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

中野 稔

## 【選任した代理人】

## 【識別番号】

100111176

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

服部 保次

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100112117

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 幹雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100116366

【弁理士】

【氏名又は名称】 二島 英明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008224

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114173

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶の平均粒径が  $0.1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする熱電材料。

【請求項 2】 前記熱電材料の粒界部分の EDS 分析において、不純物元素が検出されない、もしくは不純物元素の検出強度が、前記熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の  $1/5$  以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱電材料。

【請求項 3】 比抵抗が  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の熱電材料。

【請求項 4】 熱伝導率が  $5 \text{ W/mK}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱電材料。

【請求項 5】 熱伝導率が  $1 \text{ W/mK}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱電材料。

【請求項 6】 微細粉末を作製する工程と、これらの微細粉末を  $0.5 \text{ GPa}$  以上  $10 \text{ GPa}$  以下の圧力下で焼結もしくは固化させる工程を含むことを特徴とする熱電材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゼーベック効果による熱電発電、及び、ペルチェ効果による直接冷却・加熱に用いられる熱電素子を構成する熱電材料に関する。この熱電素子に用いられる熱電材料としては、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系、スカッテルダイト型構造  $\text{CoSb}_3$  系金属間化合物、スカッテルダイト型構造  $\text{LnT}_4\text{Pn}_{12}$  系金属間化合物、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_{1.73}$  等が知られている。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献 1】

特開昭 56-136635 号公報

【特許文献 2】

特開平 02-027779 号公報

【特許文献 3】

特開 2000-252526 号公報

【特許文献 4】

特開 2000-349354 号公報

【0003】

ゼーベック効果による熱電発電及びペルチェ効果による直接冷却・加熱などの熱電技術は、従来のコンプレッサーを用いた技術に比べて、

- ①システムの構成が簡単で小型化が可能
- ②フロンなどの冷媒を使用しない
- ③可動部がなく耐久性・信頼性・静音性に優れる

といった特徴を有しており、潜在的に非常に優れた技術である。しかし、現状は熱電素子によるエネルギーの変換効率は従来のコンプレッサーを用いたシステムに下回るため、高性能 CPU および長距離光通信に用いられる LD の冷却や、携帯型冷蔵庫などにペルチェ素子として利用されているのみである。この熱電技術の利用分野を拡大するためには変換効率の向上が必須であり、このためには熱電材料の熱電特性を向上させる必要がある。

【0004】

熱電材料の性能は次式で表される性能指数に代表される。

$$Z = S^2 / \rho \cdot \kappa$$

S：ゼーベック係数 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )

$\rho$ ：比抵抗 ( $\Omega\text{m}$ )

$\kappa$ ：熱伝導率 ( $\text{W}/\text{mK}$ )

これより、熱電材料の性能向上のためには、ゼーベック係数の増加、および比抵抗と熱伝導率の減少が有効であることがわかる。

【0005】

ゼーベック係数は、物質の電子構造に起因するため、材料や組成によりほぼ決

定される。従って、ゼーベック係数の増加のためには、材料系の探索や、ドーピング種・量の最適化などが重要である。これに対し、比抵抗は電子構造だけでなく格子振動や不純物などの影響を受ける。また、熱伝導率は、その大きさを決定する要因のうち、格子振動の寄与が半分以上を占める。従って、比抵抗、熱伝導率を減少させるためには、材料工学的な組織制御などが重要であると考えられる。

#### 【0006】

従来行われてきた、熱電材料の性能向上の研究は、熱伝導率の減少を目的として、組織の微細化や不純物導入により、フォノン散乱を増大させることを目的としていた。例えば、【特許文献1】では、超微粒粉末とそれより粒径の大きい2種類の粉末を混合し、焼結することにより、粒子間に隙間のない、密度の高い焼結体を得る方法を開示している。また、原料として用いる超微粒粉末の製造方法としては、【特許文献2】などにアークプラズマスパッタリング法を用いた技術の開示が見られる。【特許文献3】では溶液法等を用いて原料の微粒粉末を合成しこれを焼結して熱電材料を製造する方法を示している。【特許文献4】では、メカニカルアロイング法を用いて微粒粉末を作成し、これをプラズマ焼結することによって熱電材料を製造する方法を開示している。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

熱電材料の性能指数の向上は、上述の超微粒粉末を原料として用いることによる組織の微細化や、不純物導入といった方法により、熱伝導率の減少についてはある程度達成されることが確認されてきた。組織を微細結晶にすることで、フォノンの散乱が大きくなり、熱伝導率が減少することを利用するものである。しかし、実際の性能の向上は限定的であった。その理由としては、超微細粒子作製技術や焼結技術に限界があり、微細結晶組織をもつ焼結体の作製が不可能であったためである。さらに、結晶の微細化は通常、比抵抗の増加を伴うので、全体として性能指数の増加に至らない場合もあった。

#### 【0008】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、熱電材料の比抵抗の増加を最小限

にして、熱伝導率を減少させることにより、高性能な熱電材料を提供することを課題とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を克服すべく研究を進めた結果、構成する粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であると熱伝導率の低下が著しく、かつそれに対する比抵抗の増加が小さいという知見を得、さらには粒界に存在する不可避不純物を低減することが比抵抗の減少に効果的であるという知見を得た。さらに、粒界に存在する不純物を最小に制御し、かつ微細な組織を得ることのできる製造方法を見出し、これらをもとに本発明を完成させた。

#### 【0010】

すなわち、本発明による熱電材料は、結晶の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。結晶の平均粒径を $0.1\mu\text{m}$ 以下に制御することによって、焼結体中でのフォノンの散乱を促進し、熱伝導率を低く押えることができ、熱電材料の性能を向上させることができる。平均粒径と熱伝導率の相関は材料によって異なるものの、概ね $0.1\mu\text{m}$ 以下より熱伝導率の減少効果が大きくなる。これはフォノンの平均自由行程に対して粒径が十分小さくなることにより、フォノンの散乱が促進され、熱伝導率が低下すると推定される。粒径は小さいほど熱伝導率が減少し好ましいが、粒径の最小値は事実上の製造限界として $0.0001\mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0011】

また、本発明による熱電材料では、粒界部分のEDS分析において、不純物元素が検出されない、もしくは不純物元素の検出強度が、前記熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の $1/5$ 以下であることが好ましい。結晶粒界の不純物を低レベルに押えることにより、当該熱電材料の比抵抗を低く押えることができ、熱電材料の性能をさらに向上させることができる。粒界に存在する不純物は、フォノンの散乱に寄与するため熱伝導率の低減には効果があり、若干は存在するほうが好ましいが、一方、粒子間の電気伝導を著しく阻害するという逆効果があるため、ごく微量であるのが好ましい。具体的には、粒界部分のED

S分析を行った際に、不純物元素量が機械の検出限界以下のため検出されない、もしくは前記熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの検出強度の1/5以下であるのが好ましい。

#### 【0012】

さらに、本発明による熱電材料では、その比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることが好ましい。電気抵抗が小さいことは、前述の性能指数を上昇させるからである。同時に、熱伝導率が小さいことも性能指数を向上させることとなるため、熱伝導率が $5 \text{ W/mK}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、熱伝導率が $1 \text{ W/mK}$ 以下である場合に、さらに熱電材料の性能指数を向上させることができる。熱伝導率は、熱電材料の種類、不純物の量、結晶構造などによって変化する値であるが、本願発明の製造方法によって上記の範囲に調整することができる。

#### 【0013】

本発明に開示した熱電材料においては、微細粉末を作製する工程と、これらの微細粉末を $0.5 \text{ GPa}$ 以上 $10 \text{ GPa}$ 以下の圧力下で焼結もしくは固化させる工程を含む製造方法を用いることができる。

#### 【0014】

上記微細組織を有する材料の製造方法は、前述の様に、微細粉末を製造する工程と粉末を焼結・固化させる工程からなる。微細組織を得るためには、所望の大きさの粒子を焼結・固化させる方法があるが、本発明のような微細組織を得ようとした場合、必要となる粒子は非常に小さいため活性が高く、粒子表面が酸化などにより不純物に汚染されやすい。このため、準備する粒子は所望とする大きさの1次粒子が強固に結合し数 $\mu \text{m}$ 以上の大きさとなった2次粒子体、もしくは転位などの欠陥を多量に含んだ数 $\mu \text{m}$ 以上の粒子が望ましい。後者は焼結・固化やその前後に加えた熱処理によって、欠陥を起点とした再結晶を生じさせ、微細な組織を得ることができるものである。

#### 【0015】

上記粒子を得るのにふさわしい製造方法として、ボールミルなどの機械的粉碎方法や、真空中もしくは不活性雰囲気中でのガスアトマイズ法などを用いること



ができる。前者は、ボールやポットとの間に働くせん断力により粒子を粉砕する手法であるが、粒子径が小さくなるとボールやポットから受ける圧力により粒子同士を結合させたり、粒子に転位などの欠陥を導入したりすることができる。後者は、前者に比べて不純物量を低減できる方法であり、粒子が急冷されるため、微細かつ欠陥を多く含んだ粒子を得ることができる。これらにより導入された欠陥は、焼結中に再結晶の起点となり、微細組織を構成するのに加えて、焼結体中でフォノンの散乱原となり熱伝導率を低下させる効果をもたらす。

#### 【0016】

粉末を焼結・固化させる工程には、前記などの方法により準備した粉末を、過度の粒成長を生じさせずに、かつ高密度に焼結・固化させることが要求される。このため、より高い圧力下で粉体を圧縮するほうが、より低温で焼結・固化させることができ、粗粒化を防ぐことができるので好ましい。具体的には、0.5 GPa以上10 GPa以下の圧力下で焼結もしくは固化させる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的態様を実施例によって説明する。

#### 【0018】

##### 【実施例1】

熱電材料として、原料が安価で入手しやすい $\text{FeSi}_2$ を選択し、本発明の効果の検証を行った。市販の $\text{FeSi}_2$ 粉末（粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$ ）を、鉄製ボールとともに鉄製ポットに密閉し、Ar置換により不活性雰囲気としたのち遊星ボールミルにて10時間粉砕を行った。粉砕後の2次粒子径はSEM観察により $0.5\sim 2\mu\text{m}$ であることを確認した。1次粒子径は粉末のXRD測定の半価幅より求め、 $5\sim 10\text{nm}$ であることが判明した。この粉末をArグローブボックス中でNi製のカプセルに充填・密閉し、 $0.5\sim 5\text{GPa}$ 、 $700^\circ\text{C}$ で、30分焼結を行った。焼結後XRD測定により、焼結体は $\text{FeSi}_2$ 単相であることを確認した。焼結体組織のTEM観察の結果、平均粒径が $15\text{nm}$ であることが判明した。

#### 【0019】

この焼結体から  $4\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$  の大きさの試料を作製し、熱伝導率の測定を行ったところ、 $0.98\text{ W/mK}$ であった。

### 【0020】

比較として、同粉末をそのまま用いて  $200\text{ MPa}$ 、 $1150^\circ\text{C}$  で1時間焼結し、続いて焼結によって変態した高温相を低温相に戻すため、 $800^\circ\text{C}$  で10時間の熱処理を行った。この焼結体も XRD 測定により  $\text{FeSi}_2$  単相であることを確認したが、この焼結体から作成した実施例1と同形状の試料の熱伝導率は、 $10\text{ W/mK}$ であった。

### 【0021】

#### 【実施例2】

実施例1と同じ工程で、ボールミルによる粉砕時間を変化させて焼結体を作成し、焼結体の平均粒径と熱伝導率を測定した。その結果を実施例1の結果とともに表1に示す。これにより組織の結晶粒径が  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  以下で熱伝導率が著しく低下する事がわかった。表中、No. 3～5は本発明の実施例、それ以外は比較例を示す。

### 【0022】

【表1】 実施例1～3の結果

No.	ボールミル時間 (hr)	焼結体の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/mK}$ )
1	0	20	10
2	1	1	6.4
3	2	0.1	3.9
4	5	0.04	2.2
5	10	0.015	0.98

### 【0023】

#### 【実施例3】

実施例1（実施例2のNo. 5）の焼結体から  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  の大きさの試料を切り出し、4端子法による比抵抗の測定を行った。さらに、焼結体の

粒界部分のEDS分析を行い、構成元素の同定を行った。加えて、比較例として No. 5と同じ条件で、Ar置換を行わない空气中でボールミルを行ったもの (No. 6)、焼結前のNiカプセルへの充填を大気中で行ったもの (No. 7) の2種類の焼結体を作製した。これらについて上記と同様に、比抵抗測定およびEDS分析を実施した。この結果を表2に示す。

#### 【0024】

この結果より、粒界の不純物（この場合は酸化物）が比抵抗に大きな影響があり、微細組織であっても不純物の低減により比抵抗を低減させることができることがわかった。

#### 【0025】

【表2】 実施例3の結果

No.	ボールミル時間 (hr)	比抵抗 ( $\Omega\text{m}$ )	EDSによる Oピーク強度※
5	100	$9 \times 10^{-4}$	0.15
6	100	$5 \times 10^{-3}$	0.30
7	100	$1.5 \times 10^{-3}$	0.25

※主ピークであるSiの $K\alpha$ を1とした時の相対強度。

#### 【0026】

#### 【実施例4】

Fe, Si粉末を混合・溶融させ、真空中でガスアトマイズ法を用い、微細粉末を作製した。アトマイズには冷却能の高いHeガスを使用し、ガス圧 $100\text{ kgf/cm}^2$ とした。この粉末をSEMを用いて観察すると粒径が $5 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、XRD測定により結晶子の大きさ（1次粒子の粒径）は $2 \sim 10\text{ nm}$ と求められた。

#### 【0027】

この粉末を、実施例1と同様にして充填・焼結した。得られた焼結体をTEM観察したところ、この焼結体の粒径は $5 \sim 20\text{ nm}$ であった。さらに、この焼結体の熱伝導率を実施例1と同様にして測定したところ、 $0.94\text{ W/mK}$ であっ

た。これによりガスアトマイズ法も微細組織を有する焼結体を製造するのに適した方法であることがわかる。

#### 【0028】

##### 【実施例 5】

表 1 に示した No. 5 と同じ粉末を用い、0.2 GPa、700℃で30分の焼結を行ったところ、密度が低く脆い焼結体しか得られなかった。そこで、焼結温度を1000℃にしたところある程度の強度を持つ焼結体を得られたが、組織の結晶粒径は0.1~2 μmとなり、微細組織を得ることができなかった。同焼結体の熱伝導率を測定したところ、5.9 W/mK、また比抵抗は $8 \times 10^{-4} \Omega m$ であった。従って、本発明の焼結条件の範囲外では、本発明の所望する微細結晶組織をもつ熱電材料は得られなかった。

#### 【0029】

##### 【発明の効果】

上記の様に、本発明の熱電材料、および本発明の熱電材料の製造方法は、比抵抗の増加を最小にして熱伝導率の減少を達成することができ、熱電性能を向上することが可能である。

#### 【0030】

さらに、本発明は、実施例で取り上げた FeSi<sub>2</sub> 以外の材料系にも応用することが可能であり、既存熱電材料の性能向上に寄与できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゼーベック効果による熱電発電やペルチェ効果による直接冷却・加熱などの技術を用いた熱電素子は、システムの容積を小さくできることから、電子システムへの採用が進められている。熱電体の性能は、熱電材料の熱伝導率および比抵抗をいずれも小さくすることによって向上させることができるが、これらの特性を同時に小さくすることは、従来の製造技術では困難であった。

【解決手段】 焼結の原料粉末として超微粒粉末を使用し、粉末の処理時に不純物の混入を極力減らし、さらに超高压焼結技術を用いて焼結もしくは固化をすることにより、熱伝導率、非抵抗ともに小さい値を持つ熱電材料が製造できる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-344763
受付番号	50201797032
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成14年11月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月28日
-------	-------------

次頁無

申請 2002-344763

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名

住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**